

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Burkhard STANDKE et al

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: CONTINUOUS MANUFACTURING PROCESS FOR ORGANOALKOXYSILOXANES

REQUEST FOR PRIORITY

E 2.9.
5/9/02
#2

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Germany	100 56 343.0	November 14, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Frederick D. Vastine, Ph.D.
Registration No. 27,013



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)



11017 U.S. PTO
09/987267
11/14/01

#2

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 56 343.0

Anmeldetag: 14. November 2000

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, Düsseldorf/DE

Erstanmelder: Degussa-Hüls Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Organoalkoxysiloxanen

IPC: C 08 G, C 08 L, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Juni 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wohn...

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Organoalkoxysiloxanen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein spezielles Verfahren zur Herstellung von Organoalkoxysiloxanen, Gemische von Organoalkoxysiloxanen, die nach diesem
5 Verfahren erhältlich sind, sowie die Verwendung solcher Gemische.

Es ist lange bekannt, ein Organoalkoxysilan durch Veresterung eines Organochlorsilans mit einem Alkohol herzustellen.

10 Es ist ferner bekannt, Orthokieselsäuretetraalkylester oder deren Oligomere durch Veresterung aus Tetrachlorsilan oder aus oligomeren Chlorsiloxanen herzustellen DE 27 44 726 C2. Bei diesem Verfahren kann gleichzeitig mit der Veresterung oder im Anschluß an die Veresterung eine Oligomerisierung durch definierte
Wasserzusätze durchgeführt werden.

15

Aufgrund des unterschiedlichen Hydrolyse- bzw. Kondensationsverhaltens von monomerem Edukt und den dabei entstehenden Folgeprodukten ist die Reaktionsführung zur gezielten Herstellung oligomerer Kieselsäureester äußerst schwierig, insbesondere wenn angestrebt ist, Veresterung, Hydrolyse und
20 Kondensation gleichzeitig bzw. kontinuierlich und großtechnisch zu betreiben.

Darüber hinaus sollen so erhaltene Systeme möglichst lagerstabil sein, d. h., ihre physikalischen sowie chemischen Eigenschaften, wie Oligomerenverteilung und Viskosität, möglichst lange beizubehalten.

25

DE 28 09 871 C2 offenbart ein Verfahren zur partiellen Hydrolyse von Orthokieselsäure-tetra-(alkoxyalkyl)-ester, wobei man die Gesamtmenge an Wasser, die zur gezielten Teilhydrolyse erforderlich ist, bereits zu Beginn der Umsetzung mit dem Ester vermischt.

30

EP 0 518 057 lehrt ein Verfahren zur gezielten Herstellung von Organoalkoxysilanen durch Kondensation oder Cokondensation von Vinyl- und/oder Alkylalkoxysilanen in Gegenwart eines Katalysators, wobei die berechnete Wassermenge in Lösung der 0,2- bis 8fachen Gewichtsmenge an Methanol oder Ethanol eingesetzt wird.

Ferner beschreibt EP 0 814 110 A1 (O.Z. 5063) ein Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von C₃- bis C₁₈-Alkyltrialkoxysiloxanen durch gezielte Kondensation entsprechender Alkylalkoxysilane in Gegenwart von Chlorwasserstoff (HCl), wobei man mehr als 1 Mol Wasser pro Mol Silicium zur Hydrolyse bzw. Kondensation des Alkoxysilans verwendet.

EP 0 579 453 A2 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Alkylalkoxysiloxanen, insbesondere auf Basis von Isobutyltrimethoxysilan (IBTMO), wobei für die gezielte Hydrolyse 0,1 bis 0,6 Mol Wasser pro Mol Alkoxysilan eingesetzt werden. Hierbei entstehen alkoholhaltige Gemische, die einen hohen Anteil an Silanmonomer, d. h. Edukt enthalten, wodurch das Produkt bei Applikation einen hohen Anteil an flüchtigem Monomer aufweist und darüber hinaus einen niedrigen Flammpunkt besitzt.

Weiterhin ist aus J. Organometallic Chem. Bd. 489 (1995) eine diskontinuierliche Methode zur Hydrolyse von Isopropyltrimethoxysilan zu entnehmen.

US 5 112 393 (= WO 92/06101) offenbart lösemittelfreie Organoalkoxysiloxane mit 2 bis 9 Si-Einheiten zur wasserabweisenden Ausstattung von mineralischen Baustoffen, wobei dem Siloxan zur Verbesserung der abweisenden Eigenschaften fluororganische Verbindungen zugesetzt werden können. Als Organogruppen sind dem US-Patent 5 112 393 u. a. C₁- bis C₃₀-Alkyl/Cycloalkyl/Arylalkyl/Alkaryl oder deren Mischungen, ferner olefinische bzw. mit Heteroatomen oder Fluoratomen substituierte Organogruppen zu entnehmen. Insbesondere werden Siloxane mit C₄- bis C₈-Alkylgruppen und einem Oligomerisierungsgrad von 2 bis 4 hervorgehoben, wobei 1,3-di-n-Octyl-1,1,3,3-tetramethoxydisiloxan und 1,3-di-n-Octyl-1,1,3,3-tetraethoxydisiloxan als bevorzugt herausgestellt werden. Auch deren Herstellung erfolgt diskontinuierlich. Darüber hinaus ist die gezielte Herstellung dieser Disiloxane aufwendig und teuer.

30

Weiterhin ist aus US 5 543 173 eine Methode zur gezielten Hydrolyse von Alkoxysilanen bekannt, wobei das Produkt einen erheblichen Anteil an Hydrolysealkohol bzw. deutliche Mengen an Lösemittel, wie Toluol,

Methylisobutylketon (MIBK), aufweist. Als Edukte offenbart US 5 543 173 Organoalkoxysilane mit Organogruppen, wie Aminoalkyl, Diaminoalkyl, beispielsweise N-2-Aminoethyl-3-aminopropyl, Vinyl, C₆- bis C₂₀-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Butyl, insbesondere Octyl, Halogenalkyl, Methacryloxyalkyl oder Mercaptoalkyl. Auch hier werden Alkoxysilane eingesetzt, die in einem gesonderten Verfahren durch Veresterung der jeweiligen Chlorsilane mit einem Alkohol erhältlich sind. Solche diskontinuierlichen, über mehrere Verarbeitungsstufen durchgeführte Verfahren sind in der Regel aufwendig und kostenintensiv.

10 Es ist ferner hervorzuheben, daß jedes solcher Organoalkoxysilane einschließlich entsprechender oligomerer Siloxane ein anderes Hydrolyse- bzw. Kondensationsverhalten besitzt und daher auch die Durchführung solcher Verfahren im Produktionsmaßstab erheblich erschwert.

15 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein möglichst wirtschaftliches Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Organoalkoxysiloxanen bereitzustellen.

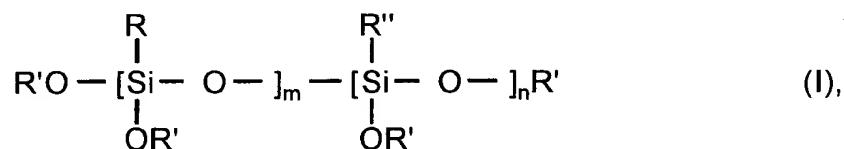
Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der
20 Patentansprüche gelöst.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß man in einfacher und wirtschaftlicher Weise Organoalkoxysiloxane aus einem Organochlorsilan oder aus einem Gemisch von Chlorsilanen, einer definierten Menge Wasser und einem Alkohol in einem
25 kontinuierlichen Verfahren herstellen kann, wenn man in einer ersten Verfahrensstufe, beispielsweise einem Rührkessel oder einer Reaktionskolonne, die Komponenten (i) Organotrichlorsilan oder ein Gemisch aus Organotrichlorsilanen, vorzugsweise Alkyltrichlorsilane, insbesondere n-Propyltrichlorsilan und/oder Vinyltrichlorsilan, oder ein Gemisch aus mindestens einem Organotrichlorsilan und
30 Tetrachlorsilan, (ii) Wasser, geeigneterweise vollentsalztes Wasser, und (iii) Alkohol, vorzugsweise Methanol und/oder Ethanol, in einem molaren Verhältnis (i) : (ii) : (iii) von 1 : (0,59 bis 0,95) : (0,5 bis 100), vorzugsweise 1 : (\geq 0,6 bis 0,9) : (1 bis 3), besonders vorzugsweise 1 : (0,65 bis 0,85) : (1 bis 3), vorteilhaft unter

Durchmischung, zusammenbringt, bei einer Temperatur von 0 bis 150 °C, vorzugsweise von 20 bis 70 °C, besonders bevorzugt bei 40 bis 60 °C, reagieren läßt, gleichzeitig über die Gasphase HCl aus dem System entfernt (Abgas) und das Rohprodukt nach einer mittleren Verweilzeit von 0,5 bis 180 Minuten, vorzugsweise 1
 5 bis 60 Minuten, besonders vorzugsweise 4 bis 30 Minuten, gegebenenfalls über einen Vorwärmer, in die Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Verfahrensstufe überführt, um die Reaktion auf der Kolonne zu vervollständigen, vorzugsweise dabei eine zusätzliche, d. h. weitere Menge an Alkohol in einem molaren Verhältnis (i) : (iii) von 1 : (0,1 bis 100), vorzugsweise 1 : (0,5 bis 10), besonders vorzugsweise 1 :
 10 (1 bis 3), einspeist, hier als Kopfprodukt Alkohol und HCl abführt und die Organoalkoxysiloxane als Sumpfprodukt, d. h. als Konzentrat in Form eines Gemischs, gewinnt, wobei man in der ersten Stufe die Edukte in einer Menge aufgibt, wie man Produkt aus der zweiten Stufe entnimmt bzw. Abgas, wie HCl und geringe Mengen an Chloralkyl, abführt. Die Sumpftemperatur der Reaktions-
 15 Destillationskolonne beträgt geeigneterweise 50 bis 200 °C, vorzugsweise 100 bis 180 °C, besonders vorzugsweise 150 bis 170 °C.

Nach dem vorliegenden Verfahren kann man in einfacher und besonders wirtschaftlicher Weise Organoalkoxysiloxangemische vorteilhaft in kontinuierlicher
 20 Fahrweise herstellen. Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren für die großtechnische Anwendung geeignet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Gemisches von Organoalkoxysiloxanen der allgemeinen Formel I



25

worin Gruppen R und R'' gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, Vinyl, n-Propyl, i-Propyl, γ -Chlorpropyl, n-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, n-Hexyl, i-Hexyl, n-Heptyl, i-Heptyl, n-Octyl, i-Octyl, Hexadecyl, Octadecyl oder Alkoxy, d. h. beispielsweise Methoxy oder Ethoxy, bedeuten, R' eine Methyl- oder Ethylgruppe

oder gegebenenfalls ein Wasserstoffatom darstellt, n und m gleich oder verschieden sind und eine Zahlen von 0 bis 20 darstellen, mit der Maßgabe $(n+m) \geq 2$,

indem man in einer ersten Verfahrensstufe die Komponenten (i) Organotrichlorsilan oder ein Gemisch aus Organotrichlorsilanen oder ein Gemisch aus mindestens einem Organotrichlorsilan und Tetrachlorsilan, (ii) Wasser und (iii) Alkohol, in einem molaren Verhältnis (i) : (ii) : (iii) von 1 : (0,59 bis 0,95) : (0,5 bis 100) zusammenbringt, bei einer Temperatur von 0 bis 150 °C reagieren läßt, gleichzeitig Chlorwasserstoff aus dem System entfernt und Rohprodukt nach einer mittleren Verweilzeit von 0,5 bis 180 Minuten anteilig in die Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Verfahrensstufe überführt, hier flüchtige Komponenten als Kopfprodukt abführt und die Organoalkoxysiloxane als Sumpfprodukt erhält, wobei die Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Verfahrensstufe bei einer Sumpftemperatur von 50 bis 200 °C betrieben wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner Gemische linearer, cyclischer und/oder netzartiger Organoalkoxysiloxane gemäß Formel I, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind. Unter linearen, cyclischen und/oder netzartigen Organoalkoxysiloxanen sollen hier insbesondere Strukturen mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad von 2 bis 30, vorzugsweise von 3 bis 8, besonders bevorzugt von 4 bis 6, verstanden werden.

Darüber hinaus kann das als Sumpfprodukt nach dem vorliegenden, kontinuierlichen Verfahren erhältliche Gemisch aus Organoalkoxysiloxanen gegebenenfalls einen geringen bzw. noch meßbaren Anteil monomeres Organoalkoxysilan enthalten.

Vorzugsweise setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als Chlorsilane Tetrachlorsilan, Methyltrichlorsilan, Vinyltrichlorsilan (VTCS), Ethyltrichlorsilan, n-Propyltrichlorsilan (n-PTCS), i-Propyltrichlorsilan (i-PTCS), γ -Chlorpropyltrichlorsilan, i-Butyltrichlorsilan (i-BTCS), n-Butyltrichlorsilan (n-BTCS), Pentyltrichlorsilan, Hexyltrichlorsilan, Heptyltrichlorsilan, n-Octyltrichlorsilan (n-OCTCS), i-Octyltrichlorsilan (i-OCTCS), Hexadecyltrichlorsilan sowie Octadecyltrichlorsilan ein.

Ferner wird als Komponente (iii) Methanol oder Ethanol bevorzugt eingesetzt.

Dabei werden im erfindungsgemäßen Verfahren die Komponenten (i), (ii) und (iii) in der ersten Verfahrensstufe vorzugsweise von 1 : ($\geq 0,6$ bis 0,9) : (1 bis 3), insbesondere in einem molaren Verhältnis von 1 : (0,8 bis 0,85) : (1,5 bis 2,5) eingesetzt.

5

Die mittlere Verweilzeit der Komponenten in der erfindungsgemäßen ersten Verfahrensstufe beträgt 0,5 bis 180 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Minuten, besonders vorzugsweise 4 bis 30 Minuten, wobei die erste Verfahrensstufe geeigneterweise bei einer Temperatur von 20 bis 70 °C, insbesondere bei 40 bis 60 °C betrieben wird.

10

Nach der mittleren Verweilzeit ist die Reaktion in der Regel soweit fortgeschritten, um anteilig, d. h. kontinuierlich Rohprodukt aus der ersten Verfahrensstufe in die Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Verfahrensstufe zu überführen. Dabei kann man das Rohprodukt aus der ersten Verfahrensstufe vor Eintritt in die zweite Verfahrensstufe über einen Vorwärmer führen.

15

Es ist vorteilhaft, wenn man das Rohprodukt aus der ersten Verfahrensstufe der oberen Hälfte der Reaktions-Destillationskolonne zuführt. Jedoch kann man auch das Rohprodukt der ersten Stufe dem unteren Teil der Kolonne der zweiten Stufe zuführen.

20

Im Hinblick auf eine möglichst vollständige Veresterung ist es beim erfindungsgemäßen Verfahren ferner von Vorteil, wenn man in den unteren Teil der Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Verfahrensstufe zusätzlich Alkohol in einem molaren Verhältnis von der Komponenten (i) : (iii) von 1 : (0,1 bis 100) einspeist.

25

Dabei fällt der beim vorliegenden Verfahren im Überschuß eingesetzte Alkohol geeigneterweise in der zweiten Verfahrensstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens am Kolonnenkopf als Alkoholfraktion an.

30

Figur 1 gibt das Fließschema einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wieder.

Im allgemeinen führt man das erfindungsgemäße Verfahren derart aus, daß man die
5 Komponenten (i), (ii) und (iii) (vgl. beispielhaft Figur 1: **1, 2, 11**) wohl dosiert dem
Reaktor **4** der ersten Verfahrensstufe zuführt und bei einer Reaktionstemperatur von
0 bis 150 °C unter guter Durchmischung reagieren läßt, wobei Rohprodukt nach
einer mittleren Verweilzeit von 0,5 bis 180 Minuten aus dem Reaktor der ersten Stufe
anteilig, d. h. kontinuierlich entnommen und entsprechend durch Komponenten (i), (ii)
10 und (iii) ersetzt werden kann. Der üblicherweise im Überschuß eingesetzte Alkohol
kann sowohl die Aufgabe einer Reaktionskomponente als auch die eines
Reaktionsmediums übernehmen. Bei der Umsetzung in der ersten Reaktionsstufe
entstehende HCl kann bei der Hydrolyse, Veresterung sowie Kondensation des
vorliegenden Verfahrens in vorteilhafter Weise katalytisch wirken und wird in der
15 Regel über die Gasphase als Abgas abgeführt. Das aus der ersten Stufe
kontinuierlich entnommene Rohprodukt wird vorzugsweise über einen Vorwärmer **9**
geführt und in die Reaktions-Destillationskolonne **6** der zweiten Verfahrensstufe
überführt, wobei das gewünschte Produkt, d. h. das Gemisch aus
Organoalkoxysiloxanen als Produkt aus dem Kolonnensumpf **5** entnommen und die
20 produktfremden Komponenten im wesentlichen über den Kopf **7, 8** der Kolonne
abgeführt werden kann.

So kann in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen,
kontinuierlichen Verfahrens das Rohprodukt aus der ersten Stufe in den oberen Teil
25 der Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Stufe geleitet und die zusätzliche
Menge an Alkohol beispielsweise über den Verdampfer **10** in den unteren Teil der
Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Stufe eingespeist werden, wobei im
Rohprodukt vorhandene Chlorsilane und Chlorsiloxane im Gegenstrom mit Alkohol
unter Abspaltung von HCl reagieren können. Der in der zweiten Verfahrensstufe am
30 Kolonnenkopf anfallende Alkohol **3**, der je nach Reaktionsführung HCl,
Organochloralkoxysilane, Organotrialkoxysilane oder entsprechende Siloxane
enthalten kann, wird geeigneterweise nach Kondensation der Kolonne **6** der zweiten

Verfahrensstufe und/oder als Edukt in den Reaktor 4 der ersten Verfahrensstufe zurückgeführt.

Das Sumpfprodukt aus der zweiten Verfahrensstufe des erfindungsgemäßen
5 Verfahrens kann zusätzlich nachbehandelt werden. So kann man gegebenenfalls im Sumpfprodukt noch vorhandene monomere Organoalkoxysilane, Spuren von Alkohol oder Organochlorsilane beispielsweise über eine weitere, der Reaktions-Destillationskolonne nachgeschaltete Destillationseinheit oder über einen Dünnschichtverdampfer aus dem Produkt destillativ entfernen. Darüber hinaus
10 sollten vorliegende Organoalkoxysiloxane der allgemeinen Formel I mindestens eine Gruppe R oder R' enthalten, welche von Alkoxy verschieden ist. Trüb- oder Schwebstoffe kann man geeigneterweise durch Filtration aus dem Produkt entfernen. Sollte eine Verringerung der Farbzahl des Produkts gewünscht sein, kann dies durch
15 Kieselsäure, erfolgen. Darüber hinaus kann man den Chloridgehalt des Organoalkoxysiloxangemischs durch Fällung mit Alkalien, wie Natriumalkoholate, Ammoniak oder Natron- bzw. Kalilauge, weiter gesenkt werden.

Besonders vorzugsweise stellt man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren
20 Gemische aus n-Propylmethoxysiloxanen, n-Propylethoxysiloxanen, Vinylethoxysiloxanen, Vinylmethoxysiloxanen oder entsprechend gemischte n-Propyl/Vinylsiloxanocopolymere her, wobei diese Produkte sich insbesondere durch eine spezielle Zusammensetzung des Oligomerengemischs mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad von 2 bis 30, vorzugsweise von 3 bis 8, besonders bevorzugt
25 von 4 bis 6, auszeichnen, so wie es beispielsweise im Detail aus der deutschen Parallelanmeldung mit dem Titel „n-Propylethoxysiloxane, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung“ hervorgeht. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß der Inhalt der deutschen Parallelanmeldung mit dem Titel „n-Propylethoxysiloxane, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung“ auch
30 als Offenbarung der vorliegenden Anmeldung zu sehen ist.

Erfindungsgemäß erhaltene Gemische polykondensierter, vorzugsweise oligomerer Organoalkoxysilane sind in der Regel lösemittelfrei und mehr als 6 Monate

lagerstabil und können vorteilhaft als Konzentrat, in verdünnter Form, beispielsweise als Lösung in Benzinkohlenwasserstoffen oder als alkoholische Lösung, vorzugsweise gelöst in Methanol, Ethanol und/oder in n- bzw. i-Propanol, oder in emulgierter Form, vorzugsweise als wäßrige Zubereitung sowohl in niedrigviskosem als auch in hochviskosem, pastösem Zustand, oder in wie auch immer gearteten Mitteln verwendet werden. So können erfindungsgemäße Organoalkoxy-siloxangemische beispielsweise in einer wäßrigen und/oder alkoholischen Zubereitung unter Zusatz eines Verdickungsmittels zur Erzeugung pastöser Eigenschaften für die Behandlung von anorganischen Oberflächen, beispielsweise zur wasser-, öl-, schmutz- bzw. farbabweisenden oder korrosionverhindernden oder haftvermittelnden Ausstattung von Metall, Keramik, Baustoffen, Bauteilen und Bauwerken, wie Eisen, Stahl, Ziegel, Mauersteine, Naturstein, Beton, Kalksandstein, Marmor, Fliesen, Kunststein, Flachglas, Hohlglas, Verbundglas, Brücken, Dächer, Fassaden, um nur einige Beispiele zu nennen, verwendet werden.

15

Zudem können die erfindungsgemäß erhaltenen Siloxangemische für die Hydrophobierung und Oberflächenmodifizierung von Textilien, Leder, Zellulose- und Stärkeprodukten, für die Beschichtung von Glas- und Mineralfasern, zum Beispiel als Bindemittel oder als Zusatz zu Bindemittel, für die Oberflächenmodifizierung von Füllstoffen, für die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Dispersionen und Emulsionen, als Haftvermittler, beispielsweise für die Verbesserung der Haftung organischer Polymere auf anorganischen Substraten, als Trennmittel, als Vernetzer oder als Zusatzstoff für Farben und Lacke verwendet werden.

25 Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

30 Kontinuierliche Herstellung eines n-Propylethoxysiloxangemischs (VPS 9892)

Beschreibung der Anlage

Versuchsapparatur, vgl. Figur 1:

- 1 Vorlage Alkohol; 2-l-Glaskolben
 - 2 Vorlage Chlorsilan(gemisch); 1-l-Glaskolben
 - 3 Vorlage Rück-Alkohol; 100-ml-Tropftrichter
 - 4 Reaktor; 2-l-Doppelmantelkolben, Ölthermostat beheizt
 - 5 5 Kolonnensumpf; 2-l-Doppelmantelkolben, Ölthermostat beheizt
 - 6 Kolonne; Länge: 150 cm, Ø: 28 mm, Füllung: Porzellansattelkörper Ø ca. 4 mm
 - 7 Intensivkühler; Länge: 55 cm
 - 8 Tiefkühler; Länge: 20 cm, mit Trockeneis/Isopropanol-Mischung gekühlt
 - 9 Vorwärmer; Doppelmantel-Glasgefäß mit V = ca. 40 ml, Ölthermostat beheizt
 - 10 10 Verdampfer; Doppelmantel-Glasgefäß mit V = ca. 20 ml, Ölthermostat beheizt
 - 11 Vorlage Wasser/Alkohol-Gemisch; 500-ml-Glaskolben
-
- A PROMINENT-Membranpumpe „Gamma/4“, Dosierleistung von 0,69 l/h
 - B PROMINENT-Membranpumpe „Gamma/4“, Dosierleistung von 0,69 l/h
 - 15 C PROMINENT-Membranpumpe „Gamma/4“, Dosierleistung von 1,60 l/h
 - D PROMINENT-Membranpumpe „Gamma/4“, Dosierleistung von 0,69 l/h
 - E PROMINENT-Membranpumpe „Gamma/4“, Dosierleistung von 0,2 l/h

Temperaturführung

- 20 T Heizkreislauf (HKL) für Reaktor: 70 °C; T (Reaktor) ca. 50 °C
T HKL Verdampfer: 150 °C; T (Verdampfer) ca. 120 °C
T HKL Kolonnensumpf + 1. Schuß: 180 °C; T (Kolonnensumpf) ca. 160 °C
T HKL 2. + 3. Schuß: 100 °C; T (am 3. Kolonnenschuß) ca. 89 °C
T HKL Vorwärmer: 50 °C

25

Beschreibung der Ausführung

- Chlorsilane werden zusammen mit Wasser und Rückethanol in den angegebenen Dosiermengen in den Reaktor (beheizt, gerührt) dosiert. Die Dosierung aus dem Reaktor über den Vorwärmer auf die Kolonne wird so eingestellt, daß sich im
- 30 Reaktor eine Flüssigkeitsmenge von ca. 25 bis 200 ml befindet. Gleichzeitig wird Ethanol über den Verdampfer in der angegebenen Dosierung in den unteren Teil der Kolonne eingespeist. Das entstehende Abgas (HCl) wird abgeführt. Überschüssiges Ethanol und Chlorsilane (incl. Chloralkoxysilane und -siloxane sowie gelöste HCl)

werden kondensiert und als Rückethanol dem Reaktor zugeführt. Aus dem Kolonnensumpf wird kontinuierlich Produkt entnommen, so daß sich ein konstanter Flüssigkeitsspiegel im Kolonnensumpf einstellt.

5 Edukte

PTCS (n-Propyltrichlorsilan, Reinheit = 99,3 FI-%)

Destilliertes Wasser (Reinheit = 98,5 FI-%)

Dosierung

10	PTCS:	ca. 1,45 - 1,65 mol/h
	Ethanol:	ca. 2,2 - 3,4 mol/h
	Rückethanol:	ca. 3,0 - 3,4 mol/h
	Destilliertes Wasser:	ca. 0,98 - 1,28 mol/h

15 Nachbehandlung

Das Produkt enthält noch geringe Mengen Chlorid, beispielsweise in Form von n-Propylethoxychlorsiloxanen. Die Zugabe der stöchiometrischen Menge ethanolischer Natronlauge führt zur Ausfällung von NaCl, welches über eine Drucknutsche abfiltriert werden kann. Überschüssiges Ethanol wird am Rotationsverdampfer
20 abgezogen. Dadurch steigt der Flammpunkt des Produkts.

Charakterisierung des Produkts (Werte in Klammern ohne Nachbehandlung)

	Flammpunkt:	89 °C (40 °C)
	SiO ₂ -Gehalt:	41,3 % w/w
25	Viskosität:	4,8 mPa s
	Hydrolysierbares Chlorid:	< 10 ppm (461 mg/kg)
	Farbzahl:	10 Apha

Beispiel 2

30 Kontinuierliche Herstellung eines Vinylethoxysiloxangemischs (DS 6498)

Beschreibung der Anlage

Versuchsapparatur wie in Beispiel 1 beschrieben.

Temperaturführung

T Heizkreislauf (HKL) für Reaktor: 70 °C; T (Reaktor) ca. 50 °C

T HKL Verdampfer: 150 °C; T (Verdampfer) ca. 120 °C

T HKL Kolonnensumpf + 1. Schuß: 180 °C; T (Kolonnensumpf) ca. 160 °C

5 T HKL 2. + 3. Schuß: 100 °C; T (am 3. Kolonnenschuß) ca. 87 °C

T HKL Vorwärmer: 50 °C

Beschreibung der Ausführung

Wie Beispiel 1 mit folgendem Unterschied:

10

Edukte

VTCS (Vinyltrichlorsilan, Reinheit = 99,1 FI-%)

Ethanol (Reinheit = 98,5 FI-%)

Destilliertes Wasser (wird im emisch 1 : 1 mit Ethanol zudosiert)

15

Dosierung

VTCS: ca. 1,4 mol/h

Ethanol: ca. 1,8 mol/h

Rückethanol: ca. 3,4 mol/h

20 Destilliertes Wasser: ca. 1,25 mol/h

Nachbehandlung

Das Produkt enthält noch geringe Mengen Chlorid, beispielsweise in Form von Vinylethoxychlorsiloxanen. Die Zugabe der stöchiometrischen Menge ethanolischer

25 Natronlauge führt zur Ausfällung von NaCl, welches über eine Drucknutsche abfiltriert werden kann. Überschüssiges Ethanol wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Dadurch steigt der Flammpunkt des Produkts.

Charakterisierung des Produkts (ohne Nachbehandlung)

30 SiO₂: 47,1 %

Viskosität: 4,9 mPa s

Hydrolysierbares Chlorid: 18 mg/kg

Farbzahl: 45

Dichte: 1,030 g/cm³

Beispiel 3

Kontinuierliche Synthese von n-Propylvinylethoxysiloxan-Cokondensat (DS 6598)

5

Beschreibung der Anlage

Versuchsapparatur wie in Beispiel 1 beschrieben.

Temperaturführung

10 T Heizkreislauf (HKL) für Reaktor: 70 °C; T (Reaktor) ca. 50 °C

T HKL Verdampfer: 150 °C; T (Verdampfer) ca. 112 °C

T HKL Kolonnensumpf + 1. Schuß: 180 °C; T (Kolonnensumpf) ca. 168 °C

T HKL 2. + 3. Schuß: 100 °C; T (am 3. Kolonnenschuß) ca. 85 °C

T HKL Vorwärmer: 50 °C

15

Beschreibung der Ausführung

Wie Beispiel 1 mit folgendem Unterschied:

Edukte

20 VTCS (Vinyltrichlorsilan, Reinheit = 99,1 FI-%)

PTCS (n-Propyltrichlorsilan, Reinheit = 99,3 FI-%)

Ethanol (Reinheit = 98,5 FI-%)

Destilliertes Wasser (wird im Gemisch 1 : 1 mit Ethanol zudosiert)

VTCS und PTCS werden im Gemisch zugegeben, molares Mischungsverhältnis:

25 1 mol VTCS : 0,95 mol PTCS

Dosierung

Chlorsilangemisch: ca. 2,0 mol/h

Ethanol: ca. 3,0 mol/h

30 Rückethanol: ca. 4,5 mol/h

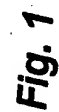
Destilliertes Wasser: ca. 1,65 mol/h

Nachbehandlung

Das Produkt enthält noch geringe Mengen Chlorid, beispielsweise in Form von Vinyl/n-Propylethoxychlorsiloxanen. Die Zugabe der stöchiometrischen Menge ethanolischer Natronlauge führt zur Ausfällung von NaCl, welches über eine 5 Drucknutsche abfiltriert werden kann. Überschüssiges Ethanol wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Dadurch steigt der Flammpunkt des Produkts.

Charakterisierung des Produkts (ohne Nachbehandlung)

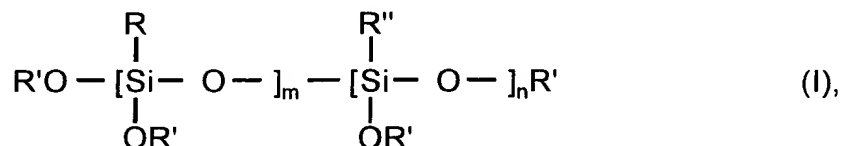
	SiO ₂ :	43,2	%
10	Viskosität:	4,1	mPa s
	Hydrolysierbares Chlorid:	163	mg/kg
	Farbzahl:	15	
	Freies Ethanol:	0,7	Gew.-%
	Dichte:	0,995	g/cm ³



Patentansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Gemisches von Organoalkoxysiloxanen der allgemeinen Formel I

5



worin Gruppen R und R'' gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, Vinyl, n-Propyl, i-Propyl, γ -Chlorpropyl, n-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, n-Hexyl, i-Hexyl, n-Heptyl, i-Heptyl, n-Octyl, i-Octyl, Hexadecyl, Octadecyl oder Alkoxy bedeuten, R' eine Methyl- oder Ethylgruppe darstellt, n und m gleich oder verschieden sind und eine Zahl von 0 bis 20 darstellen, mit der Maßgabe $(n+m) \geq 2$,

10

indem man in einer ersten Verfahrensstufe die Komponenten (i) Organotrichlorsilan oder ein Gemisch aus Organotrichlorsilanen oder ein Gemisch aus mindestens einem Organotrichlorsilan und Tetrachlorsilan, (ii) Wasser und (iii) Alkohol in einem molaren Verhältnis (i) : (ii) : (iii) von 1 : (0,59 bis 0,95) : (0,5 bis 100) zusammenbringt, bei einer Temperatur von 0 bis 150 °C reagieren läßt, gleichzeitig Chlorwasserstoff aus dem System entfernt und Rohprodukt nach einer mittleren Verweilzeit von 0,5 bis 180 Minuten anteilig in die Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Verfahrensstufe überführt, hier flüchtige Komponenten als Kopfprodukt abführt und die Organoalkoxysiloxane als Sumpfprodukt erhält, wobei die Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Verfahrensstufe bei einer Sumpftemperatur von 50 bis 200 °C betrieben wird.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

daß man als Organotrichlorsilan Methyltrichlorsilan, Vinyltrichlorsilan, Ethyltrichlorsilan, n-Propyltrichlorsilan, i-Propyltrichlorsilan, γ -Chlorpropyltrichlorsilan, i-Butyltrichlorsilan, n-Butyltrichlorsilan, Pentyltrichlorsilan, Hexyltrichlorsilan, Heptyltrichlorsilan, n-Octyltrichlorsilan, i-Octyltrichlorsilan, Hexadecyltrichlorsilan

30

oder Octadecyltrichlorsilan einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,

5 daß man als Alkohol (iii) Methanol oder Ethanol einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,

10 daß man die Komponenten (i), (ii) und (iii) in einem molaren Verhältnis von
1 : ($\geq 0,6$ bis $0,9$) : (1 bis 3) einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,

15 daß man anteilig Rohprodukt nach einer mittleren Verweilzeit von 1 bis
60 Minuten aus der ersten Verfahrensstufe in die Reaktions-Destillationskolonne
der zweiten Verfahrensstufe überführt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,

20 daß man das Rohprodukt aus der ersten Verfahrensstufe vor Eintritt in die zweite
Verfahrensstufe über einen Vorwärmer führt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,

25 daß man das Rohprodukt aus der ersten Verfahrensstufe der oberen Hälfte der
Reaktions-Destillationskolonne zuführt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,

30 daß man in den unteren Teil der Reaktions-Destillationskolonne der zweiten
Verfahrensstufe zusätzlich Alkohol in einem molaren Verhältnis der
Komponenten (i) : (iii) von 1 : (0,1 bis 100) einspeist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß man die in der zweiten Verfahrensstufe am Kolonnenkopf anfallende
Alkoholfraktion nach Kondensation in die Reaktions-Destillationskolonne der
5 zweiten Verfahrensstufe und/oder in die erste Verfahrensstufe zurückführt.
10. Gemisch linearer, cyclischer und/oder netzartiger Organoalkoxysiloxane gemäß
Formel I, erhältlich nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9.
- 10 11. Verwendung eines Gemischs von Organoalkoxysiloxanen nach Anspruch 10
oder hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Konzentrat, in verdünnter
Form, in emulgierter Form oder in Mitteln für die Behandlung von anorganischen
Oberflächen.
- 15 12. Verwendung nach Anspruch 11 für die Behandlung einer anorganischen
Oberfläche, für die wasser-, öl-, schmutz- und/oder farbabweisende oder
korrosionverhindernde oder haftvermittelnde Ausstattung von Metall, Keramik,
Kunststein, Glas, Baustoffen, Bauteilen und Bauwerken, für die Hydrophobierung
und Oberflächenmodifizierung von Textilien, Leder, Zellulose- und
20 Stärkeprodukten, für die Beschichtung von Glas- und Mineralfasern, als
Bindemittel, als Zusatz zu Bindemittel, für die Oberflächenmodifizierung von
Füllstoffen, für die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von
Dispersionen und Emulsionen, als Haftvermittler, als Trennmittel, als Vernetzer
sowie als Zusatzstoff für Farben und Lacke.

Zusammenfassung:

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Organoalkoxysiloxanen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein spezielles Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Gemischs von Organoalkoxysiloxanen, ausgehend von (i) einem Organotrichlorsilan oder einem Gemisch von Organotrichlorsilanen oder einem Gemisch aus mindestens einem Organotrichlorsilan und Tetrachlorsilan, (ii) Wasser und (iii) Alkohol.

10

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Gemische von Organoalkoxysiloxanen, die nach dem kontinuierlichen Verfahren erhältlich sind sowie die Verwendung solcher Gemische.